

A Monsieur Eli de Beaumont
hommage respectueux

L. Pasteur

~~Spec. Coll.~~
39961/P

65657

RECHERCHES

**Sur les relations qui peuvent exister entre la
forme cristalline, la composition chimique
et le sens de la polarisation rotatoire:**

PAR M. L. PASTEUR,

Agrégé préparateur à l'École Normale, docteur ès sciences.

(Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 9 octobre 1848.)

(Extrait des *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XXIV.)

L'étude des questions relatives à la constitution moléculaire des corps a toujours excité le plus vif intérêt. Chacun apprécie l'importance d'une pareille étude, et mesure les conséquences nombreuses auxquelles peut donner lieu le moindre progrès fait dans cette voie. Pour résoudre ces questions, les recherches purement chimiques ont eu déjà et peuvent avoir à l'avenir une grande influence. Mais il faut y joindre toutes les autres épreuves que fournissent la physique et la cristallographie; et, dans les applications de cette dernière science, il est très-utile de ne pas envisager la forme cristalline à un point de vue purement géométrique. C'est avec cet ordre d'idées que j'ai entrepris et que je poursuivrai les recherches que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

Ce travail se divise en deux parties. Dans la première j'établis, entre les formes cristallines des tartrates et des paratartrates, des relations curieuses et peut-être fécondes

P.

I



en inductions nouvelles par leur existence constante dans des sels neutres ou acides, simples ou doubles, dont la composition chimique est tout à fait différente. En voyant ces analogies de formes entre des corps qui, au point de vue de la composition, n'offrent aussi que des analogies telles qu'il peut en exister entre tous les sels d'un même acide, on se demande si l'isomorphisme ne serait pas un cas limite en quelque sorte, et si la belle découverte de M. Mitscherlich ne serait pas un cas particulier d'une théorie plus générale. J'établirai, d'autre part, dans la première partie de ce travail, le fait important de l'hémiédrie de tous les tartrates, ce qui nous conduira naturellement à la deuxième partie, qui a trait à la liaison de la forme cristalline avec le sens de la polarisation rotatoire.

M. Delafosse a publié, il y a quelques années, des recherches remarquables sur la cristallisation, où l'hémiédrie est présentée dans ses relations avec la structure physique interne du cristal à un point de vue nouveau que confirment les résultats de ce travail. Je montre, en effet, que l'hémiédrie est liée avec le sens de la polarisation rotatoire. Or, ce dernier phénomène étant moléculaire et accusant une dissymétrie dans les molécules, l'hémiédrie, à son tour, se trouve donc en étroite connexion avec la dissymétrie des derniers éléments qui composent le cristal.

PREMIÈRE PARTIE.

Tartrates et paratartrates.

M. de la Provostaye a publié, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. III, un travail étendu sur les formes cristallines des tartrates et des paratartrates. Les détails du Mémoire de ce savant physicien me permettront d'être court dans la description des formes cristallines de ces sels. Je dirai seulement ce qui est néces-

saire à l'intelligence des observations nouvelles que j'ai faites sur chaque sel en particulier.

Tartrate neutre d'ammoniaque. — Le tartrate neutre d'ammoniaque cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle, *fig. 1 et 2, Pl. II.* La forme primitive simple ne se rencontre pas; elle porte toujours diverses modifications; mais je ne considérerai d'abord que la modification b^1 portant sur l'arête B. On a :

$$P : M = 88^{\circ} 9',$$

$$P : b^1 = 127^{\circ} 40'.$$

Le prisme est très-peu oblique puisque l'angle de la base sur la face verticale M ne diffère que de $1^{\circ} 51'$ de l'angle droit.

Cela posé, je puis dès à présent signaler la relation curieuse des formes cristallines des tartrates et des paratartrates. Nous allons voir, par l'examen de ces formes, qu'elles peuvent être regardées comme dérivant d'un prisme rectangulaire droit ou oblique, mais très-peu oblique, dans lequel le rapport des longueurs des arêtes C et D, c'est-à-dire de deux des trois axes de la forme primitive, sera donné par une facette b^1 toujours sensiblement inclinée, de même sur les faces P et M. On aura toujours :

Angle de P sur M, voisin de 90° ;

Angle de P sur b^1 , voisin de 130° .

Il n'y aura de différent, dans les formes cristallines de tous ces sels, que les facettes placées aux côtés de la forme primitive.

Le tartrate neutre d'ammoniaque est hémiedre. Si nous considérons la forme primitive, *fig. 1*, nous y trouvons les angles O identiques, les angles E identiques. Cela veut dire que, si une modification quelconque porte sur les angles O, elle doit se trouver simultanément et la même sur ces quatre angles. Il en est de même pour les angles E. Mais à une extrémité seulement, les angles O' et E' sont

tronqués; les angles O et E de l'autre extrémité ne le sont jamais. Cette observation, appuyée sur l'étude d'une multitude de cristaux, nous montre clairement que deux des extrémités du cristal sont dissymétriques. Je n'ai jamais rencontré un seul cristal où les angles O et E fussent modifiés en même temps que les angles O' et E'. J'ai obtenu toute une cristallisation de ce sel où aucun des huit angles n'était modifié. Cela ne prouve rien contre l'existence de l'hémiédrie; seulement elle n'était plus accusée directement par l'absence de certaines faces comparée à l'existence d'autres faces.

Il y a dans ce sel un clivage très-net et très-facile parallèlement à P.

Bitartrate d'ammoniaque. — Le bitartrate d'ammoniaque cristallise dans le système du prisme droit à base rectangle. Les cristaux n'ont jamais les formes simples des *fig. 3* et *4*; les arêtes C et les angles solides sont tronqués. On a :

$$\begin{aligned} P : M &= 90^{\circ}, \\ P : b^1 &= 125^{\circ} 30'. \end{aligned}$$

Il y a généralement, entre les faces P et b^1 , les facettes b^2 et b^3 . La moyenne de l'angle $P : b^1$, dans les tartrates et paratartrates, est de 130 degrés environ; et l'angle $125^{\circ} 30'$ est celui qui s'éloigne le plus de cette moyenne.

Il y a, dans le bitartrate d'ammoniaque, un clivage facile et net, parallèlement à P, comme dans le tartrate neutre, et un second également facile parallèlement à M.

Le bitartrate d'ammoniaque est hémièdre. En effet, la forme primitive étant un prisme rectangulaire droit, *fig. 3*, les huit angles solides sont identiques et doivent être modifiés simultanément de la même manière. Or les facettes qui portent sur ces angles sont toujours très-inégalement développées. Quatre d'entre elles, dont deux à chaque extrémité latérale, sont très-petites ou nulles, et les quatre autres faces beaucoup plus larges sont situées de manière à

ce que, si elles étaient prolongées jusqu'à leurs rencontres mutuelles, elles donneraient lieu à un tétraèdre irrégulier. De même qu'à chaque système cristallin correspond un ou plusieurs octaèdres, de même à chaque système correspond un ou plusieurs tétraèdres, et un tétraèdre est toujours une forme hémiedrique. Il n'est pas indifférent de noter la position des faces tétraédriques relativement aux autres éléments du cristal. Si les faces tétraédriques, et j'entends par là celles qui se développent le plus, sont tangentes aux quatre angles E' , *fig. 3*, le tétraèdre obtenu, en les supposant prolongées indéfiniment, sera, par rapport aux faces P et T, dans une position inverse du tétraèdre obtenu en prolongeant les faces qui seraient tangentes aux angles E. Or il arrive toujours, dans le bitartrate d'ammoniaque, que les faces tétraédriques sont situées sur les angles E' . Je conviens dès à présent d'appeler *hémiedrie à droite* une pareille hémiedrie; je dirais *hémiedrie à gauche* si les facettes tétraédriques portaient sur les angles E. C'est là une pure convention, analogue à celle que M. Biot a adoptée pour indiquer le sens de la rotation du plan de polarisation; mais cette convention nous sera très-commode. Un moyen simple de reconnaître l'espèce d'hémiedrie est celui-ci : Supposons que l'on ait entre les mains un cristal de bitartrate d'ammoniaque; plaçons-le de manière que les faces P soient verticales et parallèles au corps de l'observateur, les faces T horizontales. A droite de la face P, la plus rapprochée du corps, se trouve la facette tétraédrique; c'est alors que nous disons que le cristal est *hémiedre à droite*. Si la facette tétraédrique était à gauche de cette face P, nous dirions que le cristal est *hémiedre à gauche*. Je le répète, c'est une convention. Cette distinction de l'hémiedrie est très-utile dans l'étude des tartrates et des paratartrates. Ce qui permet de l'établir, en d'autres termes, ce qui permet de comparer tous ces sels au point de vue de l'hémiedrie, c'est l'existence constante des faces P, T, M, b^1 .

Tartrate neutre de potasse. — Le tartrate neutre de potasse cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle; mais le prisme est très-peu oblique. On a :

$$P : M = 89^{\circ} 30',$$

$$P : b' = 127^{\circ} 17'.$$

L'obliquité du prisme est donc déterminée par un angle de 30 minutes seulement. Ce tartrate, ainsi que les deux précédents, dérive donc d'un prisme P, M, T, ou P : M et P : T = 90°, et où le rapport de deux des axes est donné par une modification b' inclinée sur la base P de 130 degrés environ.

Il y a deux clivages nets et faciles parallèlement aux faces P et M; l'hémiédrie de ce sel est très-prononcée. Il y a cependant quelque difficulté à la constater, parce que l'on obtient assez rarement des cristaux complets. J'ai préparé et fait cristalliser nombre de fois du tartrate neutre de potasse, et, dans tous les cas, j'ai vu les cristaux appuyés sur les parois des vases ou implantés dans la croûte cristalline par la même extrémité. Cette particularité, tout à fait digne d'attention, je l'ai retrouvée dans les cristaux de bitartrate de soude, dans ceux de sucre candi et de sucre de lait. Le sucre candi est hémièdre, et toujours les facettes hémiédriques sont placées à l'extrémité engagée dans la croûte cristalline ou dans la grappe des cristaux.

Le prisme rectangulaire du tartrate neutre de potasse, *fig. 5*, est oblique; de là résulte que les angles E sont identiques, que les angles O sont identiques. Les modifications qui existent sur les angles E, à droite du cristal, doivent exister à gauche sur les mêmes angles E; j'en dirai autant des angles O. Mais il n'en est point ainsi : les angles E de droite sont modifiés, les angles O le sont aussi, mais par des facettes tout autrement inclinées. Il en est de même des angles O, qui sont modifiés à gauche sans l'être à droite. En supposant prolongées les facettes qui portent à droite sur les angles E, à gauche sur les angles O, on ob-

tient un tétraèdre irrégulier, et, en se rappelant la convention faite ci-dessus (*voyez* bitartrate d'ammoniaque), on voit que les cristaux sont hémihédres à droite.

Bitartrate de potasse. — Ce sel est isomorphe avec le bitartrate d'ammoniaque. On a :

$$\begin{aligned} P : M &= 90^\circ, \\ P : b' &= 126^\circ \text{ à } 127^\circ. \end{aligned}$$

L'hémiédrie est encore ici plus prononcée que dans le bitartrate d'ammoniaque : les faces qui portent sur les angles E' sont très-développées et conduisent à un tétraèdre irrégulier ; les cristaux sont hémihédres à droite.

Tartrate neutre de soude. — Le tartrate neutre de soude cristallise dans le système du prisme droit à base rectangle. On ne rencontre pas la forme primitive. On a ici :

$$\begin{aligned} P : M &= 90^\circ, \\ P : b' &= 127^\circ 35'. \end{aligned}$$

Je ne peux rien dire sur l'hémiédrie de ce sel : je n'ai pu me procurer des cristaux complets, isolés ; ils sont toujours implantés par une extrémité, et un seul biseau est visible. Dans deux cristallisations cependant, j'avais opéré sur plusieurs kilogrammes de ce sel, et les cristaux étaient beaucoup plus volumineux qu'on ne les obtient ordinairement ; car ce tartrate cristallise généralement en aiguilles déliées.

Bitartrate de soude. — Le bitartrate de soude s'obtient difficilement en beaux cristaux. Les faces P , b' , M sont brillantes, mais fortement striées, ce qui en rend la mesure très-difficile ; et les sommets sont toujours, dans les cristaux un peu gros, terminés par des faces courbes et rayées. Mais j'ai obtenu de très-petits cristaux d'une netteté parfaite. Si l'on fait cristalliser une goutte d'une dissolution chaude de ce sel sous le microscope, on ne tarde pas à voir de petits cristaux de la plus grande netteté, ayant la forme

de prismes droits à base rhombe, portant un biseau à chaque extrémité, *fig. 7*.

L'hémiédrie se voit facilement sur chacun de ces cristaux, comme l'indique la figure. Le prisme étant un prisme droit, à base rhombe, au lieu d'un biseau à chaque extrémité il devrait y avoir une pointe octaédrique. Le biseau, d'autre part, est en sens inverse aux deux extrémités, de manière que si l'on prolongeait ses faces indéfiniment, on donnerait lieu à un tétraèdre irrégulier comme dans les bitartrates de potasse et d'ammoniaque. Comme je n'ai pu mesurer les angles de ce sel, je ne puis savoir si l'on y observe encore la relation des formes des tartrates. Cela est extrêmement probable, et dès lors les angles des pans du prisme rhomboïdal doivent être voisins de 100 et 80 degrés. En conservant, en effet, la notation adoptée jusqu'ici, les pans du prisme sont les faces b^1 qui, par leur développement, ont fait disparaître les faces P et M. Or, d'après les angles des faces P, M, b^1 , si l'on prolonge indéfiniment les faces b^1 dans tous les tartrates, on a un prisme rhombique dont les angles sont voisins de 100 et 80 degrés.

Tartrate neutre de chaux. — Ce sel forme de très-petits cristaux durs et brillants, ayant la forme d'un prisme droit, à base rhombe, modifié par les faces de l'octaèdre sur les angles de la base. L'angle de l'octaèdre est de $122^{\circ} 15'$, et les angles des pans sont $82^{\circ} 30'$ et $97^{\circ} 30'$. Ces angles suffisent pour déterminer le cristal.

Il est facile de voir que la relation générale des formes des tartrates se retrouve encore dans celui-ci; car, si l'on imagine le prisme rectangulaire correspondant au prisme rhombique, et si l'on désigne par P et M les faces du prisme rectangle, et par b^1 les faces du prisme rhombique, on a :

$$P : M = 90^{\circ},$$

$$P : b^1 = 130^{\circ} 15'.$$

Dans ce tartrate, que j'ai étudié avec soin, rien n'annonce

l'hémiédrie. Peut-être, si l'on pouvait obtenir de gros cristaux, certaines facettes viendraient indiquer ce caractère si constant dans tous les tartrates. Il faut bien remarquer que l'absence de l'hémiédrie n'est pas prouvée quand la forme ne l'indique pas géométriquement. Une substance hémièdre peut donner des cristaux homoédriques, c'est-à-dire des cristaux où existent toutes les faces que demande la loi de symétrie. Ainsi la pyrite jaune, qui, en général, cristallise en dodécaèdres pentagonaux, se trouve quelquefois en cubes portant toutes les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Le cristal, au point de vue purement géométrique, est homoèdre; mais au point de vue de la structure moléculaire interne, il est toujours, à coup sûr, hémièdre, et ses propriétés physiques le manifestent.

Tartrate double de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel peut être obtenu par une évaporation lente, en gros cristaux complètement isomorphes avec le tartrate neutre de potasse, décrit précédemment.

Tartrate double de soude et d'ammoniaque; tartrate double de soude et de potasse. — Ces deux sels, que l'on peut obtenir en cristaux d'une grande beauté, ont la même forme cristalline, avec les mêmes faces et les mêmes angles. Ils cristallisent en prisme droit, à base rectangle, *fig. 8* et *9*. La forme primitive simple, *fig. 8*, ne se rencontre pas. Elle est toujours modifiée, comme l'indique la *fig. 9*, par les facettes b^1 , $b^{\frac{1}{2}}$, et les cristaux complets ont, en outre, les angles solides tronqués. La relation des formes cristallines des tartrates se poursuit dans ces sels doubles; on a :

$$\begin{aligned} P : M &= 90^\circ, \\ P : b^1 &= 129^\circ 49'. \end{aligned}$$

Ces deux sels sont hémièdres. Puisque les cristaux peuvent dériver d'un prisme droit, à base rectangle, *fig. 8*, les arêtes B sont identiques, les arêtes C sont identiques. Par suite, dans la *fig. 9*, les arêtes f et les arêtes f' sont respec-

tivement identiques ; mais ne parlons que des arêtes f' : ce sont les seules qui nous intéressent. C'est de la dissymétrie de leurs modifications que nous sommes partis précédemment pour distinguer les deux espèces d'hémiédrie. Les arêtes f , au nombre de huit, devraient être simultanément modifiées de la même manière. Or, toujours quatre seulement portent de petites facettes, et les deux arêtes modifiées à une extrémité latérale sont en sens inverse des deux arêtes modifiées à l'autre extrémité, de manière à fournir un tétraèdre irrégulier par leur prolongement. Chacun voit de suite qu'il y a deux tétraèdres possibles, puisqu'il y a huit facettes f , et que, par rapport aux faces P et T, ces deux tétraèdres seraient en sens inverse. Ces deux tétraèdres sont *symétriques* ; ils ne peuvent se superposer : ils sont l'un par rapport à l'autre ce qu'une image, dans une glace, est par rapport à la chose réelle.

Dans les deux tartrates que nous examinons, si l'on place le cristal devant soi, les faces T horizontales, les faces P verticales, la facette f , placée à droite de la face P, la plus rapprochée du corps de l'observateur, est une des facettes tétraédriques. En d'autres termes, d'après la convention faite, l'hémiédrie est à droite dans les tartrates de soude et d'ammoniaque, de soude et de potasse.

L'hémiédrie n'est pas indiquée par les facettes qui naissent sur les arêtes f' . J'ai en effet rencontré, dans certains cas, l'arête f' modifiée à gauche, lorsque l'arête f était modifiée à droite, dans le tartrate de soude et de potasse. Ce dernier sel ne porte qu'assez rarement les facettes hémiédriques bien développées ; mais quand elles existent, elles ont toujours la position que j'ai indiquée. L'étude de l'hémiédrie se fait mieux sur les cristaux de tartrate de soude et d'ammoniaque.

Émélique de potasse ; émélique d'ammoniaque. — Ces deux sels, que l'on peut obtenir en beaux cristaux, surtout celui d'ammoniaque, sont isomorphes. Ils cristallisent en

prismes droits, à bases rhombes, modifiés sur les arêtes des bases par les faces de l'octaèdre. Les faces de l'octaèdre, qui est d'ordinaire surmonté d'un autre octaèdre plus surbaissé, sont assez développées pour faire disparaître, en presque totalité, les faces des pans. Le prisme droit, à base rhombe, qui forme les faces des pans, est souvent combiné avec les faces du prisme rectangulaire droit correspondant.

Si nous désignons par P et M les faces du prisme rectangulaire, et par b^1 les faces du prisme rhomboïdal, nous aurons :

$$P : M = 90^\circ,$$

$$P : b^1 = 131^\circ 45'.$$

La relation des formes cristallines des tartrates s'observe donc encore dans les émétiques.

Quant à l'hémiédrie, il est facile de voir, bien que les cristaux soient souvent homoèdres, qu'il y a une tendance du cristal à donner lieu à une forme tétraédrique : quatre des faces de l'octaèdre se développent plus que les autres, et finissent quelquefois par les faire disparaître. J'ai déjà fait remarquer précédemment que le développement de toutes les faces exigées par la loi de symétrie ne prouvait pas la non-existence de l'hémiédrie.

Nouvel émétique d'ammoniaque. — Lorsqu'une solution d'émétique d'ammoniaque a donné, par refroidissement, des cristaux d'émétique isomorphe avec celui de potasse, et qu'on enlève ce premier émétique, les eaux mères donnent de suite, et en très-peu de temps, une grande quantité de beaux cristaux prismatiques, allongés, beaucoup plus efflorescents que les cristaux d'émétique ordinaire, et qui n'ont plus du tout la forme de ces derniers cristaux. Les auteurs ne parlent pas de ce sel, et j'ai tout lieu de croire qu'il n'a pas encore été observé.

On trouve, dans ce tartrate nouveau, et la relation des formes des tartrates et le caractère d'hémiédrie à droite. Ce sel cristallise en prismes droits, à base rhombe, portant les

faces du prisme rectangulaire correspondant très-peu développées. Désignons toujours par P et M les faces du prisme rectangle, par b^1 les faces du prisme rhomboïdal; on a :

$$P : M = 90^\circ,$$

$$P : b^1 = 127^\circ 0'.$$

Sur tous les cristaux, l'hémiédrie est nettement indiquée. Deux arêtes seulement, à chaque base, sont modifiées de manière à donner un biseau qui, à l'autre base, est placé en sens inverse; ce qui conduit encore à une forme tétraédrique. L'hémiédrie est à droite. L'angle du biseau est de $85^\circ 30'$.

Acide tartrique. — L'acide tartrique est hémiedre. On ne peut pas spécifier le sens de l'hémiédrie. La forme des cristaux est tout à fait dissymétrique; et la propriété, si facile à vérifier, qu'a cet acide de donner deux pôles d'électricités contraires, lorsqu'on élève sa température, vient confirmer l'existence de ce caractère : car on sait, depuis longtemps, que ces deux propriétés sont corrélatives en général.

Je renvoie, pour l'étude détaillée de la forme de cet acide, au travail de M. de la Provostaye. La relation des formes cristallines des tartrates paraît se poursuivre encore dans l'acide tartrique; mais, dans tous les cas, elle est bien altérée. Cet acide dérive d'un prisme oblique à base rhombe, dont l'obliquité est assez prononcée. La facette b^1 fait avec la face P un angle de 135 degrés, et la base est inclinée sur M de 103 degrés.

Paratartrate neutre de potasse. — Ce sel peut s'obtenir en beaux cristaux, qui dérivent d'un prisme rectangulaire droit, *fig.* 10. La forme simple ne se rencontre pas. Elle est toujours modifiée sur les arêtes B, par une facette b^1 , qui fait avec la base P un angle très-voisin de 130 degrés. On a :

$$P : M = 90^\circ,$$

$$P : b^1 = 128^\circ 20'.$$

Les faces b^1 , en se développant, font souvent disparaître les faces M, et les cristaux, ne portant pas d'autres modi-

fications, se présentent en tables hexagonales, *fig.* 11, formées par les faces P, T et b^1 .

Nous retrouvons dans ce paratartrate, ainsi que je l'ai annoncé, la relation des angles des faces principales des tartrates. Ce sel dérive, en effet, d'un prisme rectangulaire droit, dont le rapport de deux dimensions, C et D, est donné par une facette b^1 , inclinée sur la base P, d'un angle voisin de 130 degrés.

Quant à l'hémiédrie, je n'ai rien trouvé qui l'annonçât.

Paratartrate neutre d'ammoniaque. — Le paratartrate neutre d'ammoniaque s'obtient difficilement bien cristallisé. Les cristaux dérivent d'un prisme rectangulaire droit, comme le paratartrate neutre de potasse, et l'on a :

$$\begin{aligned} P : M &= 90^\circ, \\ P : b^1 &= 130^\circ 15'. \end{aligned}$$

Les cristaux n'étaient pas assez beaux pour que je puisse rien affirmer sur l'hémiédrie.

Paratartrate double de potasse et d'ammoniaque. — Ce sel cristallise mal. On l'obtient, par évaporation lente, en cristaux aiguillés, striés longitudinalement. Ils dérivent d'un prisme droit, à base rectangle, de même que les sels précédents. Les arêtes B, *fig.* 10, sont modifiées par des facettes b^1 , très-développées, qui font disparaître les faces P et M. On a :

$$\begin{aligned} P : M &= 90^\circ, \\ P : b^1 &= 130^\circ 45'. \end{aligned}$$

Le prisme n'est pas modifié à ses extrémités.

Paratartrate d'antimoine et de potasse. — Ce sel cristallise en prisme droit, à base rhombe, surmonté des faces de l'octaèdre. L'angle du prisme est de $85^\circ 20'$. Si on le suppose modifié par les faces du prisme rectangulaire correspodant, il est facile de voir, en appelant P, M les faces de ce dernier prisme, b^1 les faces du prisme rhombique, que l'on a :

$$P : M = 90^{\circ},$$

$$P : b' = 132^{\circ}40'.$$

Je ne puis pas dire si ce sel est ou non hémiedre, car je n'ai pu l'obtenir qu'en petits cristaux mal déterminés.

Je remets à un travail ultérieur la description des autres paratartrates.

DEUXIÈME PARTIE.

Corrélation de l'hémiédrie avec le sens de la polarisation rotatoire.

Nous venons d'établir deux faits distincts dont l'importance va ressortir plus clairement tout à l'heure. D'une part, tous les tartrates, quelle que soit leur composition chimique, dérivent d'un prisme droit ou très-peu oblique à base rectangle, dont deux dimensions sont sensiblement les mêmes, la troisième variant seule avec la composition élémentaire. Il en résulte que les angles des faces principales de tous les cristaux sont sensiblement les mêmes, et qu'il n'y a de variation dans les formes qu'aux extrémités. En outre, cette relation paraît persister la même dans les paratartrates.

J'ai montré, en second lieu, que tous les tartrates étaient hémiedres, et j'ai signalé ce fait, que, dans la plupart, l'hémiédrie avait le même caractère. Elle était accusée par quatre facettes dont le prolongement donnait lieu à un tétraèdre, et l'orientation de ce tétraèdre, par rapport aux faces principales du cristal, était la même. En décrivant les formes des tartrates doubles isomorphes de soude et de potasse, de soude et d'ammoniaque, nous avons remarqué que l'orientation du tétraèdre, type de l'hémiédrie, aurait pu très-bien se trouver en sens inverse, toujours relativement aux faces principales du cristal. Cela ne se présente jamais, ni dans ces tartrates doubles, ni dans les autres, et voilà pourquoi nous disons que l'hé-

miédrie a, dans la plupart des tartrates, le même caractère. Or, dans les circonstances ordinaires, les tartrates, ainsi que l'acide tartrique, dévient dans le même sens, à droite, le plan de polarisation.

En 1844, M. Biot communiqua à l'Académie des Sciences la Note suivante de M. Mitscherlich :

« Le paratartrate et le tartrate doubles de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même forme cristalline, avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double réfraction, et, par conséquent, les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous dans l'eau, leur réfraction est la même; mais le tartrate dissous dévie le plan de la lumière polarisée, et le paratartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels; mais ici la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances sont les mêmes dans les deux corps comparés. »

Lorsque j'eus découvert l'hémiédrie de tous les tartrates, je me hâtai d'étudier avec soin le paratartrate double de soude et d'ammoniaque; mais je vis que les facettes tétraédriques, correspondant à celles des tartrates isomorphes, étaient placées, relativement aux faces principales du cristal, tantôt à droite, tantôt à gauche, sur les différents cristaux que j'avais obtenus. Prolongées respectivement, ces facettes donnaient les deux tétraèdres symétriques dont nous parlions précédemment. Je séparai avec soin les cristaux hémièdres à droite, les cristaux hémièdres à gauche; j'observai séparément leurs dissolutions dans l'appareil de polarisation de M. Biot, et je vis, avec surprise et bonheur, que les cristaux hémièdres à droite déviaient à droite, que les cristaux hémièdres à gauche déviaient à gauche le plan de polarisation. Ainsi, je pars de l'acide paratartrique des chimistes, j'obtiens, à la manière ordinaire, le paratartrate double de soude et d'ammoniaque, et la dissolution laisse déposer, après quelques jours, des cristaux qui ont

tous exactement les mêmes angles , le même aspect ; et pourtant , à coup sûr , l'arrangement moléculaire dans les uns et dans les autres est tout à fait différent. Le pouvoir rotatoire l'atteste , ainsi que le mode de dissymétrie des cristaux. Les deux espèces de cristaux sont isomorphes et isomorphes avec le tartrate correspondant ; mais l'isomorphisme se présente là avec une particularité jusqu'ici sans exemple : c'est l'isomorphisme de deux cristaux dissymétriques qui se regardent dans un miroir. Cette comparaison rend le fait d'une manière très-juste. En effet , si dans l'une et l'autre espèce de cristaux je suppose prolongées les facettes hémiedriques jusqu'à leurs rencontres mutuelles , j'obtiens les deux tétraèdres symétriques dont j'ai déjà parlé , inverses l'un de l'autre , et que l'on ne peut superposer , malgré l'identité parfaite de toutes leurs parties respectives. De là j'ai dû conclure que j'avais séparé , par la cristallisation du paratartrate double de soude et d'ammoniaque , deux groupes atomiques symétriquement isomorphes , intimement unis dans l'acide paratartrique. On va voir , en effet , que ces deux espèces de cristaux , qui n'ont d'autre différence que celle de la symétrie de position de l'image dans un miroir à la réalité qui la produit , représentent deux sels distincts d'où l'on peut extraire deux acides différents. Si l'on traite par une solution de soude caustique la dissolution des cristaux hémiedres à gauche , déviant à gauche , de manière à chasser l'ammoniaque , on obtient un sel de soude qui dévie à gauche le plan de polarisation ; et si l'on traite de même la dissolution des cristaux hémiedres à droite , déviant à droite , on obtient un sel de soude qui dévie à droite. La même expérience réussit en chassant directement l'ammoniaque par la chaleur. Ainsi le changement de la base n'a pas changé le caractère optique. Ceci pouvait s'attendre de l'analogie avec les tartrates alcalins dans lesquels la substitution d'une base alcaline à une autre ne change pas le sens de la polarisation.

Quant à l'extraction complète des deux acides, voici comment j'ai opéré : J'ai précipité, par un sel de baryte, séparément les dissolutions des deux espèces de cristaux, et j'ai isolé l'acide des sels de baryte par l'acide sulfurique. On obtient un acide déviant à gauche, avec le sel de baryte provenant des cristaux hémiedres à gauche, un acide déviant à droite, avec le sel de baryte provenant des cristaux hémiedres à droite.

Il était très-important de rechercher si, dans la cristallisation du sel double de soude et d'ammoniaque, pour chaque molécule déviant à droite, il se déposait une molécule déviant à gauche. L'expérience suivante ne laisse aucun doute à cet égard : Lorsque la dissolution limpide du sel de soude et d'ammoniaque obtenu avec l'acide paratartrique pur des chimistes a donné une cristallisation plus ou moins abondante, si l'on réunit tous les cristaux formés sans faire aucun choix, leur dissolution n'a pas la moindre action sur le plan de polarisation des rayons lumineux. D'autre part, l'eau mère qui a fourni ces cristaux est elle-même complètement inactive.

En définitive, les expériences qui précèdent semblent établir, d'une manière incontestable, que l'acide paratartrique des chimistes, inactif sur le plan de la lumière polarisée, est composé de deux acides dont les rotations se neutralisent mutuellement, parce que l'un dévie à droite, l'autre à gauche, et tous deux de la même quantité absolue. Et, je le répète encore, les sels doubles de soude et d'ammoniaque correspondant à ces deux acides sont complètement isomorphes, identiques même; seulement ils sont tous deux dissymétriques, et la dissymétrie de l'un est celle de l'autre sel, vue dans une glace. Ce sel double est le seul que j'ai examiné avec soin au point de vue cristallographique; mais tout annonce que les autres sels de ces deux acides m'offriront la même relation de formes et de propriétés.

Si l'on se reporte maintenant à l'observation de M. Mitscherlich, on sera frappé de l'identité complète du tartrate de soude et d'ammoniaque avec le sel de soude et d'ammoniaque hémiedre à droite, obtenu au moyen de l'acide paratartrique : même composition, même forme cristalline avec les mêmes angles, même poids spécifique, même double réfraction, même caractère hémiedrique, même pouvoir rotatoire (1). Il est donc extrêmement probable que l'acide déviant à droite, extrait par le procédé que j'ai indiqué de l'acide paratartrique des chimistes, n'est rien autre chose que de l'acide tartrique. Je ne me prononcerai cependant sur ce point que quand j'aurai extrait une suffisante quantité de cet acide, et que j'aurai comparé une à une toutes ses propriétés avec celles de l'acide tartrique ordinaire. On ne peut être trop prudent dans les conclusions à déduire de l'expérience, lorsque l'on a affaire à des substances quelquefois si semblables en apparence, et qui peuvent être au fond si différentes.

Je vais m'attacher sans relâche à résoudre cette question, et je soumettrai à l'Académie les résultats auxquels je serai parvenu dans le travail qui doit faire suite à celui que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui.

~~~~~

## NOTE SUR LA CRISTALLISATION DU SOUFRE ;

PAR M. L. PASTEUR.

( Présenté à l'Académie des Sciences, dans la séance du 10 janvier 1848. )

Le dimorphisme du soufre est un fait généralement connu. Il y a longtemps que M. Mitscherlich a déterminé

---

(1) Le pouvoir rotatoire a été trouvé en réalité un peu différent, dans le rapport, de 25 à 29. Mais il faut remarquer qu'il m'est très-difficile de séparer complètement les deux espèces de cristaux hémiedres, et que, par suite, le pouvoir rotatoire donné par l'expérience pour l'une des espèces de cristaux est nécessairement trop faible.



la forme des cristaux naturels, déjà étudiés par Haüy, et celle des cristaux obtenus artificiellement par fusion ou par dissolution dans le sulfure de carbone. Les cristaux obtenus par la fusion du soufre sont des prismes obliques à base rhombe, dont l'angle des pans est de  $90^{\circ}32'$ ; l'angle de la base sur les pans latéraux est de  $94^{\circ}6'$ . M. Mitscherlich a toujours trouvé la forme primitive diversement modifiée et mâclée. Ces cristaux, limpides pendant quelque temps, deviennent bientôt opaques, et sont alors transformés en octaèdres droits à base rhombe. Quant aux cristaux naturels ou obtenus par la dissolution du soufre dans le sulfure de carbone, leur forme dominante est celle d'un octaèdre du prisme droit à base rhombe, diversement modifié en général.

On pensait que le soufre cristallisé à la température ordinaire dans le sulfure de carbone avait toujours cette forme des cristaux naturels, et jamais celle du soufre obtenu par fusion. J'ai l'honneur de présenter à l'Académie un échantillon de soufre cristallisé dans le sulfure de carbone par évaporation spontanée, à la température ordinaire, et sur lequel on voit les deux formes incompatibles du soufre. Les cristaux en prismes obliques à base rhombe offrent la forme primitive sans aucune modification. Ces cristaux, d'abord transparents et de couleur jaune pareille à celle des cristaux octaèdres, sont bientôt devenus opaques, friables et de couleur blanc paille; aussi se distinguent-ils très-facilement des cristaux octaèdres qui les entourent.

Cet échantillon de soufre cristallisé provenait d'une préparation de sulfure de carbone, et avait été obtenu de la même manière que M. Mitscherlich l'indique dans son travail sur le dimorphisme du soufre.





*Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire.*  
par M. L. Pasteur.

Fig. 1.

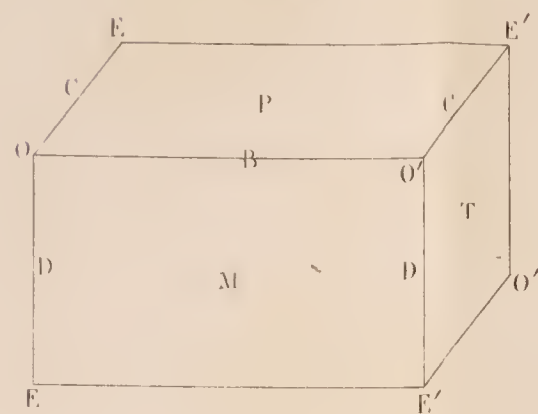


Fig. 3.

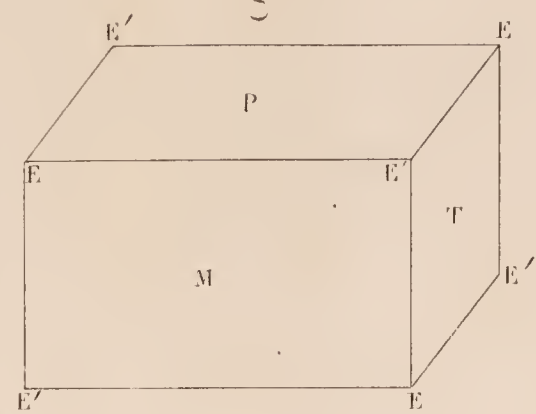


Fig. 5.

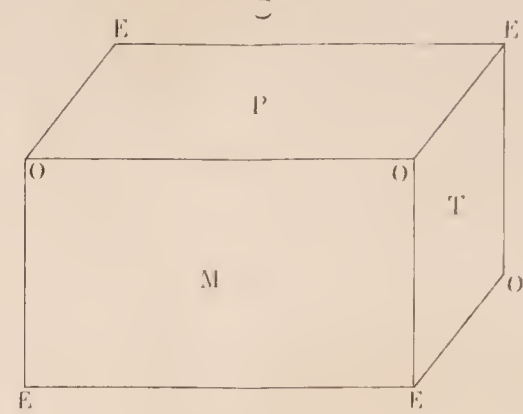


Fig. 8.

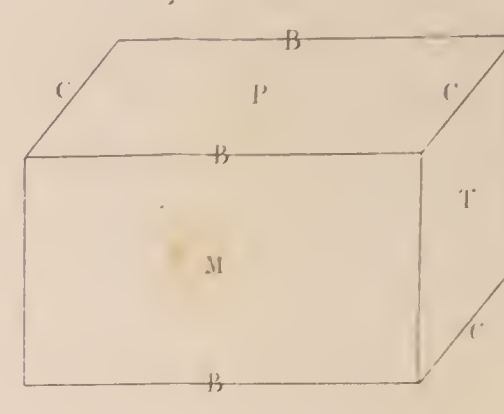


Fig. 2.

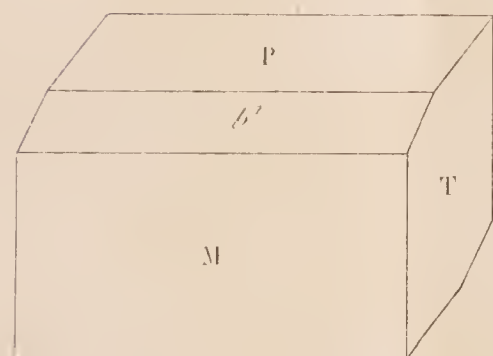


Fig. 4.

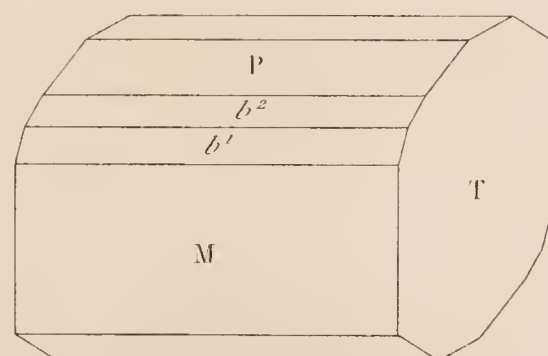


Fig. 6.

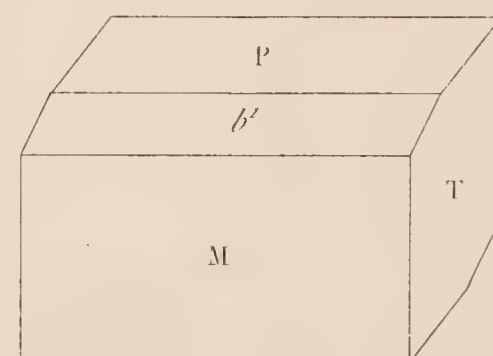


Fig. 9.

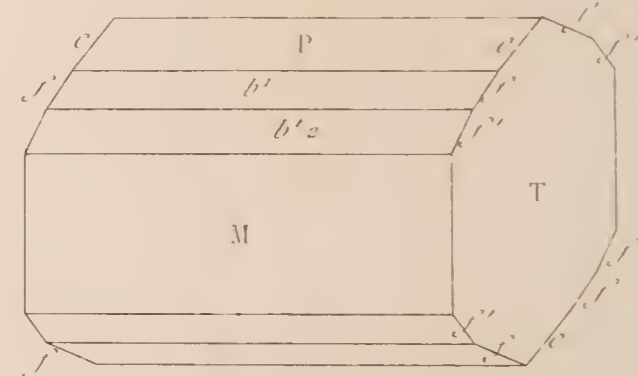


Fig. 7.

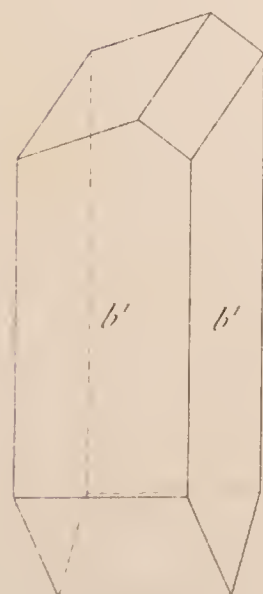


Fig. 10.

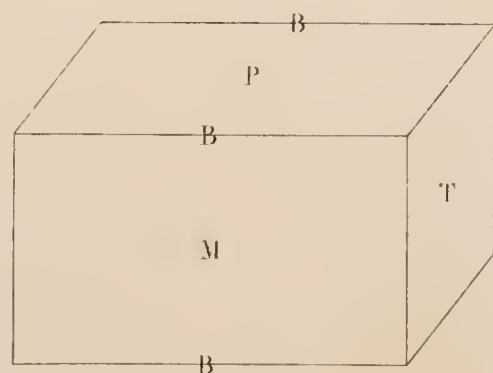
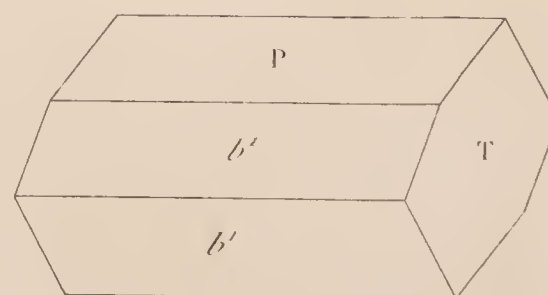


Fig. 11.



*Nouvelle modification du Phosphore, par M. Trommsdorff.*



Fig. 1.

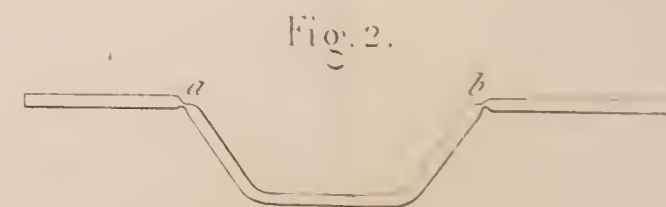


Fig. 2.













PRINT SUPPLIED BY

THE WELLSOME HISTORICAL  
MEDICAL MUSEUM.

Negative No. 9929

A Monsieur Eli de Beaumont

hommage respectueux

L. Pasteur